

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-163838**(43)Date of publication of application : **07.06.2002**

(51)Int.Cl.

G11B 7/24**G11B 7/26**(21)Application number : **2001-204121**(71)Applicant : **TDK CORP**(22)Date of filing : **04.07.2001**(72)Inventor : **HAYASHIDA NAOKI
HIRATA HIDEKI
KOMAKI TAKESHI**

(30)Priority

Priority number : **2000279750** Priority date : **14.09.2000** Priority country : **JP****(54) OPTICAL INFORMATION MEDIUM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information medium that is provided with a light-transmissible basic body which shows excellent light-transmissibility, is hardly affected by the fluctuation of oscillating wavelength of a laser beam source, excellent in long-term weather resistance and furthermore has sufficient protective effect against an impact added from the outside, when a laser beam of blue, violet or ultraviolet area is used as recording and/or reproducing light.

SOLUTION: This optical information medium has an information recording face and the light-transmissible substrate and is used so that the laser beam for recording and/or reproducing can be made incident into information recording face through this light-transmissible substrate. In addition, when T is defined as the light-transmissivity of the light-transmissible substrate and ΔT is defined as the difference between the maximum value of T and the minimum value of T in an optional wavelength section of 10 nm in width, T is ≥ 0.8 and ΔT is ≤ 0.10 in a wavelength range of at least 250 to 450 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-163838

(P 2 0 0 2 - 1 6 3 8 3 8 A)

(43) 公開日 平成14年 6 月 7 日 (2002. 6. 7)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) | |
|------------------------------------|------|-----------|--------------|---------|
| G11B 7/24 | 531 | G11B 7/24 | 531 | Z 5D029 |
| | 526 | | 526 | N 5D121 |
| | 531 | | 531 | C |
| | 535 | | 535 | C |
| | | | 535 | E |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁) 最終頁に続く | | | | |

| | | | |
|--------------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-204121 (P 2001-204121) | (71) 出願人 | 000003067 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号 |
| (22) 出願日 | 平成13年 7 月 4 日 (2001. 7. 4) | (72) 発明者 | 林田 直樹 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケー株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-279750 (P 2000-279750) | (72) 発明者 | 平田 秀樹 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケー株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成12年 9 月 14 日 (2000. 9. 14) | (74) 代理人 | 100082865 弁理士 石井 陽一 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 光情報媒体

(57) 【要約】

【課題】 青・紫色領域または紫外領域のレーザー光を記録および／または再生光として用いる場合に、優れた光透過性を示すと共に、レーザー光源の発振波長変動の影響を受けにくく、長期にわたる耐侯性に優れ、さらに、外部衝撃に対し十分な保護効果を示す透光性基体を備えた光情報媒体を提供する。

【解決手段】 情報記録面と透光性基体とを有し、この透光性基体を通して記録および／または再生のためのレーザー光が前記情報記録面に入射するように使用される光情報媒体であって、前記透光性基体の光透過率をTとし、幅 1 0nmの任意の波長区間におけるTの最大値と最小値との差を ΔT としたとき、少なくとも 2 5 0 ~ 4 5 0nmの波長域において $T \geq 0.8$ 、 $\Delta T \leq 0.10$ である光情報媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 情報記録層と透光性基体とを有し、この透光性基体を通して記録および／または再生のためのレーザー光が前記情報記録層に入射するように使用される光情報媒体であって、
前記透光性基体の光透過率を T とし、幅10nmの任意の波長区間における T の最大値と最小値との差を ΔT としたとき、

少なくとも250～450nmの波長域において

$T \geq 0.8$ 、

$\Delta T \leq 0.10$

である光情報媒体。

【請求項2】 少なくとも200～450nmの波長域において

$T \geq 0.8$ 、

$\Delta T \leq 0.10$

である請求項1の光情報媒体。

【請求項3】 JIS K7350-2-1995に規定された人工光源試験に用いる人工光に500時間曝露された後、少なくとも250～450nmの波長域において

$T \geq 0.8$ 、

$\Delta T \leq 0.10$

である請求項1または2の光情報媒体。

【請求項4】 前記透光性基体が少なくとも1層の樹脂層を含み、前記樹脂層の少なくとも1層が、フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する請求項1～3のいずれかの光情報媒体。

【請求項5】 前記透光性基体が、光入射面を構成する表面層と、この表面層と前記情報記録層との間に存在する内部層とを有し、この内部層は、フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する樹脂層であり、前記表面層は、フッ素化炭化水素系の樹脂以外の有機化合物および／または無機化合物から構成され、前記表面層が前記内部層よりも薄い請求項1～3のいずれかの光情報媒体。

【請求項6】 フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する前記樹脂層が、非晶質である請求項4または5の光情報媒体。

【請求項7】 前記透光性基体の厚さが5～300 μm である請求項1～6のいずれかの光情報媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、再生専用光ディスク、光記録ディスク等の光情報媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】音声情報、画像情報あるいはその他の各種情報を記録する情報媒体として、半導体レーザー等の光によって信号の記録および／または再生を行う光ディスクが現在幅広く普及しつつある。

【0003】現在普及している光情報媒体のほとんどは、2次元的に記録および／または再生を行うものであ

って、3次元方向、つまり情報記録面の深さ方向に複数の信号を記録することは一般的には行われていない。したがって、媒体の記録容量を高めるためには2次元方向、すなわち情報記録面の面内方向での記録密度を向上させなければならない。

【0004】このような現在主流となっているタイプの光情報媒体における記録密度は、記録情報の再生に用いるレーザー光のビームスポット径によって決定される。すなわち、このスポット径が小さいほど記録密度を高くできる。このスポット径は、再生光学系の λ/NA

(λ :レーザー光の波長、 NA :対物レンズの開口数)に比例する。したがって、光情報媒体の高記録密度化を実現するためには、波長 λ を短くし、開口数 NA を大きくすることが必要になる。例えば、CD(コンパクトディスク)の光学系は $\lambda=780\text{nm}$ 、 $NA=0.45$ であり、DVD(デジタル・バーサタイル・ディスク)の場合、 $\lambda=650\text{nm}$ 、 $NA=0.60$ である。その結果、理論的に再生可能な最小ピット長は、CDが $0.43\mu\text{m}$ 、DVDが $0.27\mu\text{m}$ となる。将来的には、光源として用いられる半導体レーザーの青・紫色領域もしくは紫外領域への短波長化が図られ、記録密度の更なる向上が可能になるものと見込まれている。

【0005】ところで、通常の光ディスクは透光性基体上に情報記録面を設けた構造をもち、記録および／または再生を行うためのレーザー光は、上記透光性基体を通して情報記録面に入射する。したがって、前記透光性基体の構成材料には、吸収による入射光量の損失ができる限り少ないものを用いることが望ましい。

【0006】一方、光源として一般的に用いられる半導体レーザーは、その発振波長が製品間でばらつくことが避けられず、そのばらつき幅はおおむね10～20nm程度である。また、同一製品であっても外部温度の変化によって発振波長が変動し、例えば温度が0～60℃の範囲で変化した場合、発振波長は10nm程度変動する。したがって、透光性基体は、記録／再生光の波長における光透過性に優れているとともに、記録／再生光の波長近傍で光透過率に大きな変動がないことが好ましい。さらに、前記光情報媒体の長期間にわたる使用において、透光性基体の光透過性に变化を来さないような材料を選択しなければならない。

【0007】透光性基体の構成材料としては、成形性が良好で透明性に優れ、かつ低コストであることなどから、通常、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート(PMMA)等の熱可塑性樹脂が一般的に用いられている。これらの樹脂は、現在製品化されている光ディスクの記録／再生光である赤外または赤色領域の光に対して良好な透過性を示す。

【0008】ところで、対物レンズを高NA化すると、チルトマージンが小さくなってしまふ。チルトマージンは、光学系に対する媒体の傾きの許容度であり、開口数

NAによって決定される。記録／再生波長を λ 、記録／再生光が入射する透光性基体の厚さを t とすると、チルトマージンは $\lambda / (t \cdot NA^3)$

に比例する。また、媒体がレーザービームに対して傾くと、すなわちチルトが発生すると、波面収差（コマ収差）が発生する。透光性基体の屈折率を n 、傾き角を θ とすると、波面収差係数は

$$(1/2) \cdot t \cdot \{n^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta\} \cdot NA^3 / (n^2 - \sin^2 \theta)^{-5/2}$$

で表される。これら各式から、チルトマージンを大きくし、かつコマ収差の発生を抑えるためには、透光性基体の厚さ t を小さくすればよいことがわかる。実際、DVDでは、基体の厚さをCD基体の厚さ（1.2mm程度）の約半分（0.6mm程度）とすることにより、チルトマージンを確保している。

【0009】より高NAの対物レンズを使用可能とするために、透光性基体をさらに薄くできる構造が提案されている。この構造は、1mm程度の厚さの基体を剛性維持のための支持基体として用い、その表面にピットや記録層を形成し、その上に薄型の透光性基体として厚さ0.1mm程度の光透過層を設け、この光透過層を通して記録／再生光を入射させるものである。この構造では、従来に比べ基体を著しく薄くできるため、高NA化による高記録密度達成が可能である。このような構造をもつ媒体は、例えば特開平10-320859号公報および特開平11-120613号公報に記載されている。厚さ0.1mm程度の光透過層を設けることにより、開口数NAの大きい、例えばNAが0.85程度の対物レンズが使用可能となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来、透光性基体の構成材料として一般的に用いられているポリカーボネートやPMMA等の熱可塑性樹脂は、一般に光源波長が短波長化するにしたがって透明性が低下し、いずれの材料も波長400nm前後から短波長側になると吸収が急激に増大する。このため、青色～紫外領域の光を記録／再生に利用する光ディスクでは、これらの樹脂を透光性基体の構成材料として用いることは好ましくない。

【0011】また、これらの樹脂は、紫外線を含む光、例えば太陽光、に曝されることで徐々に経年変化を生じ、その結果、波長400nm付近より短波長側における吸収が増大する。したがって、青色～紫外領域の光を記録／再生に利用する場合、長期間にわたって安定した記録／再生特性を得ることが難しい。

【0012】ところで、400nm前後の短波長域における透明性に優れる膜としては、SiO₂等から構成される金属酸化層が挙げられる。しかし、金属酸化層は真空蒸着やスパッタリング等の薄膜形成法によって形成するのが一般的であるため、少なくとも0.1mm程度の

厚さが必要である透光性基体の形成には実質的に利用不可能である。また、蒸着やスパッタリング等の真空系を必要とする手法では、設備の大型化、製造プロセスの複雑化が避けられず、コストアップを招くという問題もある。

【0013】このような実状に鑑み本発明は創案されたものであって、その目的は、青・紫色領域または紫外領域のレーザー光を記録および／または再生光として用いる場合に、優れた光透過性を示すと共に、レーザー光源の発振波長変動の影響を受けにくく、長期にわたる耐侯性に優れ、さらに、外部衝撃に対し十分な保護効果を示す透光性基体を備えた光情報媒体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記（1）～（7）の本発明により達成される。

（1） 情報記録層と透光性基体とを有し、この透光性基体を通して記録および／または再生のためのレーザー光が前記情報記録層に入射するように使用される光情報媒体であって、前記透光性基体の光透過率を T とし、幅10nmの任意の波長区間における T の最大値と最小値との差を ΔT としたとき、少なくとも250～450nmの波長域において

$$T \geq 0.8,$$

$$\Delta T \leq 0.10$$

である光情報媒体。

（2） 少なくとも200～450nmの波長域において

$$T \geq 0.8,$$

$$\Delta T \leq 0.10$$

である上記（1）の光情報媒体。

（3） JIS K7350-2:1995に規定された人工光源試験に用いる人工光に500時間曝露された後、少なくとも250～450nmの波長域において

$$T \geq 0.8,$$

$$\Delta T \leq 0.10$$

である上記（1）または（2）の光情報媒体。

（4） 前記透光性基体が少なくとも1層の樹脂層を含み、前記樹脂層の少なくとも1層が、フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する上記（1）～（3）のいずれかの光情報媒体。

（5） 前記透光性基体が、光入射面を構成する表面層と、この表面層と前記情報記録層との間に存在する内部層とを有し、この内部層は、フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する樹脂層であり、前記表面層は、フッ素化炭化水素系の樹脂以外の有機化合物および／または無機化合物から構成され、前記表面層が前記内部層よりも薄い上記（1）～（3）のいずれかの光情報媒体。

（6） フッ素化炭化水素系の樹脂を含有する前記樹脂層が、非晶質である上記（4）または（5）の光情報媒体。

(7) 前記透光性基体の厚さが $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である
上記(1)～(6)のいずれかの光情報媒体。

【0015】

【作用および効果】本発明の光情報媒体が有する透光性基体は、短波長域において光透過率が高い。また、この透光性基体は、短波長域において、半導体レーザーの発振波長のばらつき範囲程度の波長範囲(幅 10nm)における光透過率の変動が小さい。そのため本発明の媒体は、青色～紫外領域の光を記録/再生光として用いた場合に、良好な記録/再生特性が得られる。

【0016】透光性基体の光透過率およびその変動量を本発明で限定する範囲内に収めるためには、フッ素化炭化水素系の樹脂から透光性基体を構成することが好ましい。また、フッ素化炭化水素系の樹脂は耐候性が良好であり、特に紫外線曝露時の光学特性変化が小さいため、長期にわたって上記光透過率を維持できる。

【0017】本発明において、透光性基体の全体をフッ素化炭化水素系樹脂から構成してもよいが、透光性基体の耐擦傷性をより向上させるためには、透光性基体を、光入射面を構成する表面層と、その内側の内部層とに分離し、内部層をフッ素化炭化水素系樹脂から構成し、表面層を、フッ素化炭化水素系樹脂よりも耐擦傷性の良好な材料から構成することが好ましい。表面層を内部層よりかなり薄くしても十分な耐擦傷性が得られるため、表面層は薄くすることができる。そのため、表面層構成材料については光学特性に関する要求は厳しくない。したがって、表面層構成材料は、各種の有機材料および無機材料から耐擦傷性の良好なものを比較的自由に選択できる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の光情報媒体の構成例を、図1および図2にそれぞれ示す。この光情報媒体は相変化型記録媒体であり、支持基体20上に、反射層5、第2誘電体層32、情報記録面としての記録層4、第1誘電体層31および透光性基体2を、この順で有する。記録または再生のためのレーザー光は、透光性基体2を通して入射する。

【0019】本発明は、記録層の種類によらず適用できる。すなわち、図示する相変化型記録媒体のほか、例えば、ピット形成タイプの記録媒体にも光磁気記録媒体にも適用できる。また、本発明は、図示するような記録可能タイプに限らず、再生専用タイプにも適用可能である。その場合、支持基体20と一体的に形成されるピット列およびその上に形成される反射層が、情報記録面を構成することになる。

【0020】また、本発明は、図3に示す構造の光情報媒体にも適用できる。図3に示す媒体は、透光性基体2上に、第1誘電体層31、記録層4、第2誘電体層32、反射層5および保護層6をこの順で有する。この構造では、剛性の透光性基体2を用いており、レーザー光

入射側からみた各層の配列は、保護層6を除き、図1に示す媒体と同じである。なお、それぞれ図3に示す構造をもつ2つの媒体を、記録層が内側となるように貼り合わせて、両面記録タイプの媒体とすることもできる。

【0021】本発明では、短波長域、具体的には少なくとも波長 $250 \sim 450\text{nm}$ の全域、好ましくは少なくとも波長 $200 \sim 450\text{nm}$ の全域において、透光性基体の光透過率 T が、

$T \geq 0.8$ 、好ましくは

10 $T \geq 0.85$

である。上記波長域において T が上記範囲を下回ると、青～紫外領域のレーザー光を用いて媒体の記録および/または再生を行う際に高出力の半導体レーザーが必要となり、好ましくない。

【0022】また、幅 10nm 、好ましくは幅 20nm の任意の波長区間における T の最大値と最小値との差を ΔT で表したとき、本発明では、前記短波長域、すなわち少なくとも $250 \sim 450\text{nm}$ の波長域内、好ましくは少なくとも $200 \sim 450\text{nm}$ の波長域内において

20 $\Delta T \leq 0.10$ 、好ましくは

$\Delta T \leq 0.05$

である。 ΔT が小さければ、半導体レーザーの個体差による発振波長のばらつきや、発振波長の変動による影響が小さくなる。これに対し ΔT が大きいと、発振波長のばらつきや変動によって、媒体の記録感度が変動したり、再生信号出力が変動したりし、好ましくない。

【0023】 T の上限は特にないが、 T を1とすることは不可能であり、通常、

$T \leq 0.98$

30 となる。また、 ΔT を0とすることは不可能であり、通常、

$\Delta T \geq 0.001$

となる。

【0024】さらに、本発明においては、前記透光性基体が耐候性に優れたものであることが要求される。具体的には、JIS K7350-2:1995 (ISO 4892-2:1994)の人工光源曝露試験において推薦される人工光に 500 時間曝露した後に、透光性基体の光学特性が著しく劣化していないことが好ましい。なお、透光性基体の光学特性が著しく劣化しないとは、曝露後における T および ΔT が上記した限定範囲内に存在することを意味する。なお、上記人工光源曝露試験において推薦される人工光とは、以下のとおりである。まず、光源としてキセノンアーク光源を用い、この放射エネルギーがCIE No. 85:1989で規定される地表上の日光の分光分布に近似した分光分布となるように、フィルタをかける。そして、波長 340nm における分光放射照度が $0.50\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ となるように設定する。このとき、 $290 \sim 800\text{nm}$ の波長域における全放射照度は、約 550Wm^{-2} となる。この条件下で放射される光が、上記人工光である。

【0025】透光性基体の構成材料は、前記短波長域におけるTおよびΔTが上記範囲内に収まるように選択すればよく、特に限定はされない。

【0026】このような材料の具体例としては、例えば、アルコキシ基等の加水分解基を含む有機シラン化合物の溶液を用いて、ゾルゲル法によって形成したシロキサン化合物が挙げられる。テトラアルコキシシラン等の金属化合物からゾルゲル法によって形成される膜の厚さは、通常、0.1 μm程度と薄く、機械的強度や耐摩耗性に優れているとはいえない。しかしながら、用いる金属化合物中に、アルキル鎖等の有機残基を導入することによって厚膜化が可能なので、透光性基体として用いることが可能である。

【0027】また、ポリシラザンの被膜から形成されたシロキサン化合物膜から透光性基体を構成することもできる。ポリシラザン由来のシロキサン化合物膜を形成する手法としては、例えば特開平8-143689号公報や特開2000-33672号公報に開示された方法が挙げられる。この場合も、ケイ素原子に適当な有機基を導入することによって厚膜化が可能である。

【0028】このほか、有機化合物を主成分とする材料を用いることもできる。このような材料としては、フッ素化炭化水素系の樹脂が好ましい。

【0029】これらのうちでは、フッ素化炭化水素系の樹脂が最も好ましく、特に、以下の条件にしたがって選択されたフッ素化炭化水素系樹脂が好ましい。

【0030】フッ素化炭化水素化合物の分子構造中に炭素原子の sp^2 混成軌道に基づく二重結合や三重結合が存在すると、一般的には紫外～青色領域に $\pi-\pi^*$ 電子遷移に基づく吸収が生じるので、このような炭素間の二重結合、三重結合の含有量はできる限り少ないことが好ましい。特に、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環や、1,3-ジエンのような共役二重結合は $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギーが低く、250～450nmの波長域内の長波長側において吸収を生じやすいので好ましくない。また、通常の炭素-水素間のシグマ結合(C-H結合)は、炭素-フッ素間のシグマ結合(C-F結合)と比較して結合エネルギーが低いので、C-F結合よりも長波長領域であって250～450nmの波長域内に吸収を生じやすい。したがって、炭素原子の sp^2 混成軌道に基づく単結合であっても、C-H結合はできるだけ含まれていないことが好ましい。具体的には、高分子鎖中における炭素原子数(Nc)とフッ素原子数(Nf)との比、すなわちNf/Ncが0.5～2.5の範囲内にあることが好ましく、1.0～2.0の範囲内にあることがより好ましい。

【0031】一方、フッ素化炭化水素系樹脂として、上記の条件に基づいて青色～紫外領域に吸収を生じにくい分子構造を選択しても、フッ素化炭化水素系樹脂全体として、結晶構造に基づく吸収を生じることがある。この

ため、上に述べた分子構造を有するとともに、バルクとして結晶構造を生じない、すなわち非晶質となる材料を用いることが好ましい。このためには分子中に高い置換基を導入することによって結晶性を抑制することが効果的であり、具体的には、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロシクロペンタン、およびパーフルオロノルボルナン等の過フッ素化環状アルカン、ならびに、パーフルオロフランおよびパーフルオロピラン等の過フッ素化環状エーテル、または、これらの誘導体の骨格が、分子構造中に導入された化合物を用いることが好ましい。また、このような高い骨格を導入して非晶質とすることで、各種溶媒に対する溶解性が向上する。そのため、透光性基体形成方法の選択の自由度が高くなる。このような非晶質のフッ素化炭化水素系樹脂としては、例えばサイトップ(登録商標)(旭硝子(株)製)や、テフロン(登録商標)AF(デュボン(株)製)の商品名で市販されているものが挙げられる。

【0032】本発明では、透光性基体を多層構造としてもよい。図2に示す媒体は、透光性基体2を、2層構造としたものである。図2に示す透光性基体2は、光入射面を構成する表面層21と、この表面層21と情報記録面(記録層4)との間に存在する内部層22とから構成される。

【0033】この構造は、透光性基体について、前記した光学特性を満足させ、かつ、耐擦傷性を向上させるために有利である。この構造において、内部層構成材料として、上記したフッ素化炭化水素系樹脂を用い、表面層構成材料には、これよりも耐擦傷性の良好な材料を用いればよい。表面層構成材料は、この樹脂以外の有機化合物および/または無機化合物から適宜選択すればよい。

【0034】表面層に好ましく用いられる有機化合物としては、例えば活性エネルギー線硬化型樹脂が挙げられる。この樹脂からなる表面層は、分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を2個以上有する重合硬化性化合物を塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させることにより、形成できる。ただし、このような活性エネルギー線硬化型の樹脂は、その光学特性および耐候性については、上記した熱可塑性樹脂と同様な問題を抱えている。すなわち、エネルギー線硬化型樹脂単独で透光性基体を構成した場合、青色～紫外領域の短波長光に対する透過性が必ずしも十分でなく、また、紫外線に曝されることで光学特性が劣化し、多くの場合、上記した短波長域における光透過率がさらに悪化する。しかし、表面層は、透光性基体の耐擦傷性を確保するために設けられるので、その厚さは内部層よりも薄くてよく、具体的には2 μm以下であっても、十分な耐擦傷性向上が実現する。したがって、このような表面層を設けた場合でも、透光性基体全体として、前記短波長域におけるTおよびΔTを前記範囲内に収めることが容易にできる。なお、表面層を有機材料から構成する場合において十分な

耐擦傷性を確保するためには、表面層の厚さを好ましくは0.2 μm 以上、より好ましくは0.5 μm 以上とする。

【0035】一方、表面層に好ましく用いられる無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物、窒化ケイ素等の金属窒素化合物、カルシウムカーバイドやシリコンカーバイド等の金属炭化物、フッ化マグネシウム等の金属ハロゲン化合物などが挙げられる。表面層は、これらのうちの1種から構成すればよいが、これらの2種以上を含有する混合物であってもよい。これらの無機化合物は、耐擦傷性が良好であり、また、上記した活性エネルギー線硬化型樹脂に比べ、短波長域における光透過率が高く、また、耐候性が良好である。これら無機化合物からなる表面層は、通常、スパッタリング法や蒸着法等の真空成膜法によって形成され、その厚さは、通常、0.05~1 μm 、好ましくは0.1~0.5 μm である。この表面層が薄すぎると十分な耐擦傷性向上効果が得られない。一方、この表面層を上記範囲よりも厚くすると、コストアップを招き、また、耐擦傷性も顕著には向上しない。

【0036】次に、本発明の媒体を製造する方法について説明する。

【0037】図1および図2にそれぞれ示す構造の媒体を製造する際には、支持基体20上に第1誘電体層31を形成した後、透光性基体2を形成する。また、有機色素からなる記録層を有する媒体をこの構造とする場合には、記録層上に透光性基体が直接形成される。また、再生専用型の媒体をこの構造とする場合には、金属または半金属からなる反射層上に透光性基体が直接形成される。

【0038】一方、図3に示す構造の媒体を製造する際には、透光性基体2の表面に、第1誘電体層31を形成する。また、有機色素からなる記録層を有する媒体をこの構造とする場合には、透光性基体上に記録層が直接形成される。また、再生専用型の媒体をこの構造とする場合には、透光性基体上に金属または半金属からなる反射層が直接形成される。

【0039】図3に示す構造とする場合、透光性基体2の上面に、案内溝や、エンボスピット等の微細な凹凸をあらかじめ形成しておく必要がある。しかし、フッ素化炭化水素系樹脂は、ポリカーボネートやPMMA等の汎用の熱可塑性樹脂と比較して原子間の結合力が強く、耐熱性に優れているため、加工性に劣ることが多い。そのため、前記の微細凹凸を所望の形状に正確に形成することは一般的に難しい。したがって、微細凹凸を容易に形成するためには、図1および図2にそれぞれ示す構造とすることが好ましい。すなわち、支持基体20にあらかじめ案内溝やエンボスピットを形成しておき、その上に各層を積層することが好ましい。支持基体20の構成材料としてポリカーボネートやPMMA等の汎用熱可塑性

樹脂を用いる場合は、射出成形により支持基体20を形成する際に、その表面に案内溝やエンボスピット等を同時に形成することができる。一方、支持基体20をガラスから構成する場合には、いわゆる2P法（フォトリソ法）によって案内溝やエンボスピットを形成することができる。

【0040】図1および図2にそれぞれ示す構造における透光性基体2の製造には、例えば従来公知の方法を用いることができる。すなわち、射出成形、押し出し成形、キャスト法等によって基板状またはシート状に加工されたフッ素化炭化水素系樹脂層を、接着剤層やプライマー層によって接着対象面に接着する。この接着対象面とは、反射層、誘電体層、記録層等の無機化合物層や、有機色素層である。

【0041】ただし、フッ素化炭化水素系樹脂は表面自由エネルギーが著しく低いため、フッ素化炭化水素系樹脂を含有する透光性基体は、接着剤層やプライマー層との密着性を得にくいことが多い。そのため、フッ素化炭化水素系樹脂の高分子主鎖および／または側鎖に適当な官能基を導入しておくことが好ましい。前記官能基の具体例としては、カルボニル基（ $-\text{C}(\text{O})-$ ）、エステル結合（ $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{COC}-$ ）、アルコキシ基（ $-\text{OR}$ ）、チオエーテル結合（ $-\text{CSC}-$ ）、スルフィニル基（ $=\text{SO}$ ）、チオアルコキシ基（ $-\text{SR}$ ）、アミド結合（ $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})-$ ）、アミノ基（ $-\text{NR}_2$ ）、シロキサン結合（ $-\text{SiO}-$ ）、シラノール基（ $-\text{SiOH}$ ）、アルコキシシリル基（ $-\text{SiOR}$ ）等の極性基が挙げられ、これらが主鎖および／または側鎖に導入されたフッ素化炭化水素系高分子を用いて透光性基体を形成してやればよい。なお、上記例示におけるRは、炭化水素残基等の有機残基である。この場合、上記官能基の含有量を増加させることによって、接着剤層やプライマー層との密着性が向上するが、場合によってはそれと同時に短波長領域での光吸収が増大する。したがって、所望の密着性とのバランスをとりながら、用いる記録／再生光の波長に応じて、導入する官能基の種類と導入量を適宜決定すればよい。

【0042】上記した接着剤層やプライマー層を設ける場合、これらの層も、透光性基体を構成する層の1つである。接着剤層としては、例えば、通常の活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する樹脂層が挙げられる。一方、プライマー層構成材料は、フッ素化炭化水素系樹脂層と接着対象面との両者に対して十分な密着性が得られ、かつ記録／再生光の透過性に悪影響を与えない材料であれば特に制限なく選択できるが、好ましくは、シランカップリング剤等の、加水分解性のシリル基を含む有機ケイ素化合物を用いる。ここで用いる有機ケイ素化合物とは、加水分解性のシリル基と有機残基とを有し、シリル基が、金属酸化物等で形成される接着対象面に物理吸着

または化学結合し、有機残鎖が、フッ素化炭化水素系高分子に含まれる官能基に化学結合もしくは物理吸着するものを指す。この有機残鎖には、フッ素化炭化水素系高分子中の官能基と化学結合させるために反応性基を導入しておいてもよい。このような反応性基の具体例としては、例えばビニル基、グリシジル基、メタクリル基、アミノ基およびメルカプト基が挙げられる。

【0043】なお、接着剤層やプライマー層は、フッ素化炭化水素系樹脂層に比べ著しく薄く、例えば0.1～5 μ m程度であるため、透光性基体全体の光学特性に与える影響は小さい。

【0044】透光性基体の形成に使用するフッ素化炭化水素系樹脂が有機系溶媒に可溶な場合は、当該溶媒で希釈し、従来公知の成膜方法によって接着対象面上に塗布した後に溶媒を除去することにより、透光性基体を形成することができる。塗布方法としては、例えばスピコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スプレーコート法等の中から適宜選択できる。この場合も、樹脂を構成する高分子鎖中に、例えば上に掲げた適切な官能基を導入しておくことで、接着対象面に対して良好な密着性を確保することが可能である。

【0045】一方、当該フッ素化炭化水素系高分子に対応するモノマーおよび/またはマクロマーに適当な重合開始剤を添加して塗布液を調製した後、接着対象面上に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線の照射および/または加熱によって硬化させて透光性基体を形成することもできる。この場合、構造の異なる2種類以上のフッ素化炭化水素系モノマーおよび/またはマクロマーの混合物を用い、これらを共重合させてもよい。さらに、フッ素原子を含まない炭化水素系モノマーおよび/またはマクロマーを混合し、前記フッ素化炭化水素系モノマーおよび/またはマクロマーと共重合させてもよいが、良好な光透過性をもたせるためには炭化水素系のモノマーおよび/またはマクロマーが含まれていないことが好ましい。この場合の塗布方法は、上記した従来公知の方法から適宜選択できる。また、必要に応じ、上記塗布組成液を溶媒で希釈したものを塗布しても差し支えない。

【0046】次に、本発明の媒体の各部の構成について、詳細に説明する。

【0047】透光性基体2

図1および図2にそれぞれ示す構造において、透光性基体2の厚さは、300 μ m以下とすることが好ましい。透光性基体2をこのように薄くすることで、開口数NAの小さい対物レンズが使用可能となる。ただし、透光性基体2が薄すぎると、透光性基体2表面に付着した塵埃による光学的な影響が大きくなるので、透光性基体2の厚さは5 μ m以上、特に30 μ m以上であることが好ましい。

【0048】一方、図3に示す構造における透光性基体2は、剛性をもつことが必要とされるので、厚さを好ま

しくは0.3～2mm、より好ましくは0.5～1.2mmとする。この場合において透光性基体2が厚すぎると、チルトマージンが小さくなってしまい、透光性基体2が薄すぎると、透光性基体2が変形しやすくなってエラーが多くなってしまう。

【0049】第1誘電体層31および第2誘電体層32これらの誘電体層は、記録層の酸化、変質を防ぎ、また、記録時に記録層から伝わる熱を遮断ないし面内方向に逃がすことにより、支持基体20や透光性基体2を保護する。また、これらの誘電体層を設けることにより、変調度を向上させることができる。各誘電体層は、組成の相異なる2層以上の誘電体層を積層した構成としてもよい。

【0050】これらの誘電体層に用いる誘電体としては、例えば、Si、Ge、Zn、Al、希土類元素等から選択される少なくとも1種の金属成分を含む各種化合物が好ましい。化合物としては、酸化物、窒化物または硫化物が好ましく、これらの化合物の2種以上を含有する混合物を用いることもできる。具体的には、例えば硫化亜鉛と酸化ケイ素との混合物(ZnS-SiO₂)、窒化アルミニウム、酸化アルミニウムなどが好ましい。なお、これらの誘電体層は、組成の相異なる2層以上の誘電体層を積層した構成としてもよい。第1誘電体層および第2誘電体層の厚さは、保護効果や変調度向上効果が十分に得られるように適宜決定すればよいが、通常、第1誘電体層31の厚さは好ましくは30～300nmであり、第2誘電体層32の厚さは好ましくは10～50nmである。各誘電体層は、スパッタ法により形成することが好ましい。

【0051】記録層4

記録層4の組成は特に限定されず、各種相変化材料から適宜選択すればよいが、少なくともSbおよびTeを含有する相変化材料が好ましい。

【0052】記録層の厚さは、4nm超50nm以下とすることが好ましい。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となる。一方、記録層が厚すぎると、記録層の熱容量が大きくなるため記録が困難となる。記録層の形成は、スパッタ法により行うことが好ましい。

【0053】反射層5

反射層5の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu、Si等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの金属または半金属から構成すればよい。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましく、厚さは、通常、10～300nmとすればよい。

【0054】保護層6

図3に示す保護層6は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、活性エネルギー線硬化型化合物の硬化物から構成されることが好ましい。保

10

20

30

40

50

護層の厚さは、通常、0.1～100 μm程度であり、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0055】支持基体20

図1および図2における支持基体20は、媒体の剛性維持のために設けられるので、透光性を有する必要はない。支持基体20は、樹脂、ガラス、セラミックス等のいずれから構成してもよい。樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等を用いることができる。

【0056】支持基体20の厚さは特に限定されないが、成形加工の容易性や情報記録面形成時の取り扱い等を考慮すると、0.3～1.5mmの範囲内であることが好ましい。

【0057】

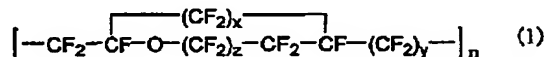
【実施例】以下に本発明の具体的実施例を示す。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。併せて、比較例を示す。

【0058】実施例1

下記式(1)で示されるフッ素化炭化水素系樹脂(旭硝子(株)製サイトップCTX-800AP)を、フッ素化炭化水素系溶媒(旭硝子(株)製CT-solv.180)で9%(質量百分率)で希釈して塗布液を調製し、この塗布液を厚さ1.0mmの石英ガラス基板表面にスピコート法によって塗布して、塗膜を形成した。次いで、80℃で30分間加熱することにより塗膜を乾燥させ、さらに120℃で2時間加熱することにより塗膜を硬化して透光性基体とした。この透光性基体の厚さは200 μmであった。

【0059】

【化1】



(ここに、x=0,1、y=0,1、およびz=0,1,2である)

【0060】実施例2

フッ素化炭化水素系樹脂として旭硝子(株)製サイトップCTX-800SPを用いたほかは実施例1と同様にして、石英ガラス基板上に透光性基体を形成した。

【0061】比較例1

ポリメチルメタクリレートのパレットを、質量百分率が20%になるようにトルエン/メチルエチルケトン(容積比1/1)に溶解して塗布液を調整し、この塗布液を、実施例1で用いた石英ガラス基板表面にバーコーターを用いて塗布して、塗膜を形成した。次いで、100℃で2時間加熱することにより塗膜から溶媒を除去して透光性基体とした。この透光性基体の厚さは200 μmであった。

【0062】評価

実施例1、実施例2および比較例1で作製した、石英ガラス基板上に透光性基体を有する評価用サンプルについ

て、透光性基体形成面側から光を入射させたときの透過スペクトルを測定した。各サンプルの透過スペクトルを図4に示す。

【0063】図4において、250～450nmの波長域における光透過率Tは、実施例1では全域で0.8以上であるが、比較例1では波長250nm付近において0.1程度まで落ち込んでいる。一方、250～450nmの波長域におけるΔTは、実施例1では0.1以下であるが、比較例1では0.1を大きく超えている。図4から、比較例1のサンプルでは入射光波長が300nmよりも短くなると急激に吸収が増大するのに対して、実施例1のサンプルでは、入射光波長250nmでも極めて良好な透過性を示すことがわかる。

【0064】また、図4において実施例2のサンプルは、200～450nmの波長域において、光透過率Tが0.8以上であり、ΔTが0.1以下である。

【0065】実施例3

ランダム信号情報があらかじめプリピットとして表面に形成されたポリカーボネート製の支持基体(外径120mm、厚さ1.2mm)の、プリピットが設けられている側に、Agからなる厚さ100nmの反射層をスパッタリング法により形成した。この反射層表面に、厚さを約100 μmとしたほかは実施例1と同様にして透光性基体を形成し、光ディスクサンプルを得た。

【0066】比較例2

透光性基体を以下の手順で形成したほかは実施例3と同様にして、光ディスクサンプルを作製した。透光性基体は、紫外線硬化型アクリル系樹脂(大日本インキ(株)製SD-301)をスピコート法により塗布し、紫外線照射(高圧水銀灯、550mJ/cm²)によって硬化することにより形成した。この透光性基体の厚さは約100 μmであった。

【0067】実施例3および比較例2でそれぞれ作製したサンプルを光ディスクドライブに挿入し、再生信号のビットエラーレート(BER)を測定した。なお、評価に用いた光ディスクドライブの再生光波長は406nmである。次に、各サンプルをサンシャインウェザーメーターに投入し、500時間曝露後のもの、および1000時間曝露後のもののそれぞれについて、上記と同様にして再生信号のBERを測定した。前記BERが1.0×10⁻⁵未満の場合を◎、1.0×10⁻⁵以上1.0×10⁻⁴未満の場合を○、そして1.0×10⁻⁴以上の場合を×として、測定結果を表1にまとめた。なお、サンシャインウェザーメーターとしては、(株)東洋精機製作所製のアトラスCi35Aウェザオメータを用いた。光源には、同機に標準搭載されている3500/6500Wロング・アーク型キセノンチューブを用い、前記したJIS K7350-2-1995の人工光源試験に用いる人工光となるように、放射条件を設定した。

【0068】

【表1】

| | BER | | |
|------|-----|--------------|---------------|
| | 初期 | 500時間 曝露後 | 1000時間 曝露後 |
| 実施例3 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例2 | ◎ | ○ | × |

【0069】表1に示されるように、本発明に基づきフッ素化炭化水素系樹脂を透光性基体に用いた実施例3のサンプルでは、初期のBERが極めて良好で、かつ紫外線曝露後もBERの増加がみられない。これに対し比較例2のサンプルでは、BERの劣化が顕著であり、耐候性が劣る。

【0070】なお、実施例1、実施例2および比較例1でそれぞれ作製した評価用サンプルについても、上記条件で曝露試験を行った。その結果、実施例1のサンプルでは、500時間曝露後および1000時間曝露後のいずれにおいても、250～450nmの波長域における光透過率Tが0.8以上であり、かつ、 ΔT が0.1以下であって、これらの劣化は実質的に認められなかった。これに対し比較例1のサンプルでは、500時間曝露後においてTがさらに低くなっていた。また、実施例2のサンプルでは、500時間曝露後および1000時間曝

露後のいずれにおいても、200～450nmの波長域における光透過率Tが0.8以上であり、かつ、 ΔT が0.1以下であって、これらの劣化は実質的に認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報媒体の構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の光情報媒体の構成例を示す断面図である。

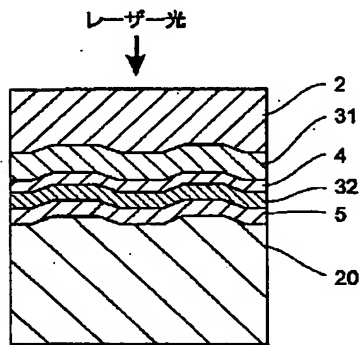
【図3】本発明の光情報媒体の構成例を示す断面図である。

【図4】透光性基体の透過スペクトルを示すグラフである。

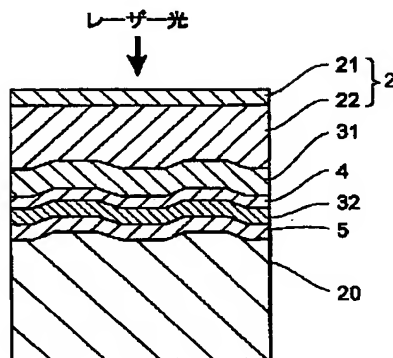
【符号の説明】

- 2 透光性基体
- 20 支持基体
- 21 表面層
- 22 内部層
- 31 第1誘電体層
- 32 第2誘電体層
- 4 記録層
- 5 反射層
- 6 保護層

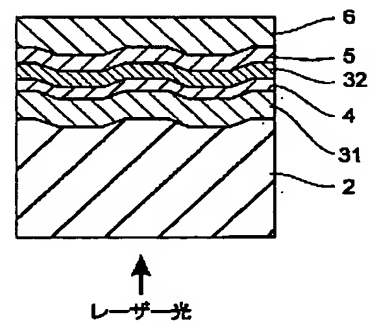
【図1】



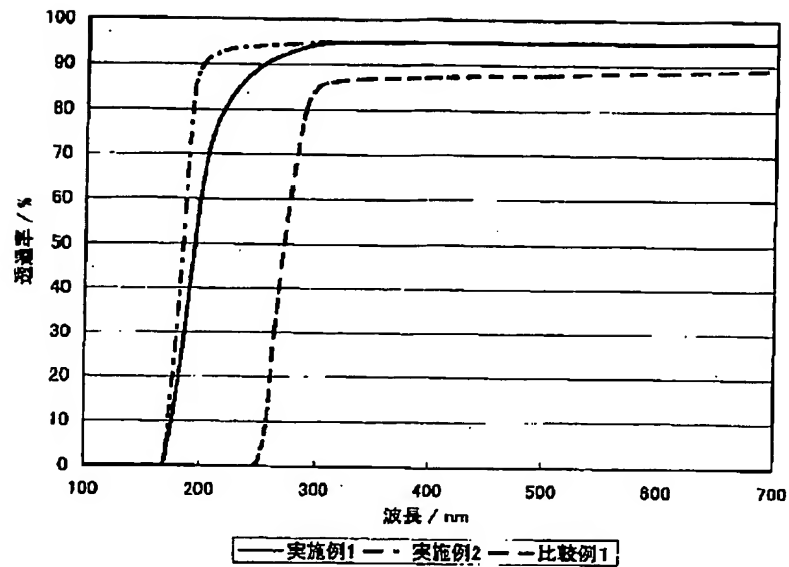
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

| | | | |
|----------------------------|------|------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
| | | | 535 G |
| | | | 535 K |
| | 541 | | 541 D |
| 7/26 | | 7/26 | |

(72) 発明者 小巻 壮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 5D029 KA13 KB06 KC04 RA06 RA07
RA08 RA09
5D121 AA11 GG20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.